

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP2004/009653

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年11月27日

REC'D 16 SEP 2004

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-396527
[ST. 10/C]: [JP2003-396527]

WIPO PCT

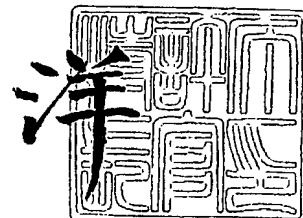
出 願 人
Applicant(s): 宇部興産株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3079202

【書類名】 特許願
【整理番号】 TTP100767
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08J 9/36
B82B 1/00
H05B 33/02

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究
所内
【氏名】 福永 謙二
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究
所内
【氏名】 大久保 洋一
【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【物件名】 図面 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

体積変化を伴う可逆的な固相転移を有する材料が他の材料からなる可撓性基板の一方の表面に載置固定されてなる熱応動板。

【請求項 2】

体積変化を伴う可逆的な固相転移を起こす材料が、トランス-1, 4 結合を 9 0 % 以上有するトランス-1, 4 -ポリブタジエンであることを特徴とする請求項 1 に記載の熱応動板。

【請求項 3】

トランス-1, 4 -ポリブタジエンの均一溶液を基板の一方の表面に塗布製膜することによって製造される請求項 2 記載の熱応動板。

【請求項 4】

トランス-1, 4 -ポリブタジエンと接触する基板表面が多孔質構造を有することを特徴とする請求項 2 ～ 3 記載の熱応動板。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 記載の熱応動板を使用したことを特徴とする温度過昇防止素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱応動板および温度過昇防止素子

【技術分野】

【0001】

本発明は所定の温度で急峻な変位動作を生じる熱応動板に関し、前記熱応動板を可動電極として用いた温度過昇防止素子に関する。

【背景技術】

【0002】

所定の温度に回路が過熱した時点で電流遮断を行う温度過昇防止素子が、電子デバイスなどの温度過昇防止用に用いられている。このようなスイッチとしては例えば、特許文献1（特開平7-220595号公報）に開示されている如きサーマルプロテクターがある。

これは、バイメタルやトリメタルなどの熱応動板に浅い皿状の湾曲部を形成することによって、所定の温度上昇で前記熱応動板の急跳反転を生じせしめ、前記熱応動板のスナップ動作により接点を開放し、回路への通電を遮断するものである。

【0003】

ところが前記熱応動板に所定のスナップ動作をさせるために、特許文献2（特開2000-276986号公報）に指摘されている如く浅い皿状の湾曲部の絞り加工部の大きさはφ4mm以上を必要としていた。

この如き加工部の要求は、上記熱応動板のサイズを概略4mm以上に制限し、該熱応動板を用いた温度過昇防止素子の小型化を阻むものであった。

しかしながら、近年における携帯電子機器の小型化に伴って、携帯機器等のバッテリーや抜き差しが可能な機器接続端子などに内蔵される温度過昇防止素子も、小型化が要求されている。

特許文献2には、長穴形状を持ち、前記長穴に隣接する巾肉部に曲げ部を設けることにより得られる、巾寸法の小さい熱応動板が開示されている。これにより、熱応動板の巾寸法が2mm程度まで小さくできるとされている。

【0004】

【特許文献1】特開平7-220595

【特許文献2】特開2000-276986

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、温度過昇防止素子などに使用する熱応動板をバイメタルやトリメタルから、基板と所定の温度で体積変化を伴う可逆的な結晶転移を起こす材料からなる積層体に変更し、小型の温度過昇防止素子などに用いられる小型で量産可能な熱応動板を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、体積変化を伴う可逆的な固相転移を有する材料が他の材料からなる可撓性基板の一方の表面に載置固定されてなる熱応動板に関する。

【0007】

また、本発明は、体積変化を伴う可逆的な固相転移を起こす材料が、トランス-1, 4結合を90%以上有するトランス-1, 4-ポリブタジエンであることを特徴とする上記の熱応動板に関する。

【0008】

また、本発明は、トランス-1, 4-ポリブタジエンの均一溶液を基板の一方の表面に塗布製膜することによって製造される上記の熱応動板に関する。

【0009】

また、本発明は、トランス-1, 4-ポリブタジエンと接触する基板表面が多孔質構造を有することを特徴とする上記の熱応動板に関する。

【0010】

また、本発明は、上記の熱応動板を使用したことを特徴とする温度過昇防止素子に関する。

【発明の効果】

【0011】

本願発明により、通常のサーマルプロテクターに見られるようなサイズの制限がなく、小型で量産可能な熱応動板を提供することができ、小型の温度過昇防止素子などに用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明においては、体積変化を伴う可逆的な固相転移を有する材料が他の材料からなる可撓性基板の一方の表面に載置固定されてなる熱応動板を用いる。ここで固相転移とは、転移点の前後において材料が固体状態を維持している転移を指す。例えば温度によって結晶形が変化する結晶転移などが挙げられる。明瞭な転移点を持たない単なる熱膨張などは固相転移とは呼ばない。

本発明で用いられるのは、所定の温度で体積変化を伴う固相転移を起こす材料であり、特に溶液プロセスなどを用いて小型の薄膜を容易に作製可能な半結晶性のポリマー材料である。

この様な材料として、トランス-1, 4-ポリブタジエン、トランス-1, 4-ポリイソプレン、トランス-2, 3-ジクロロブタジエンなどの半結晶性ジエンポリマーが挙げられるが、特にトランス-1, 4結合を90%以上有する半結晶性のトランス-1, 4-ポリブタジエンが挙げられる。

【0013】

トランス-1, 4-ポリブタジエンは結晶多形であり、トランス結合のモル分率などに依存して、凡そ40℃～85℃の間の転移温度 T_t で結晶転移を起す。低温での結晶相は単斜晶であるが、高温では擬六方晶へ変化するとされている。

(J. Macromolecular Sci. Phys., B2, 163 (1968)を参照)

【0014】

また、Polymer Handbook, 3rd. Editionによれば、トランス-1, 4-ポリブタジエンの結晶相にはModification IとIIがあり、それぞれ密度が0.97 g/cm³、0.93 g/cm³であり、75℃でModification IからIIへの転移が生じるとされている。

かくの如き結晶転移前後における結晶密度の変化により、該結晶転移温度 T_t の近傍におけるトランス-1, 4-ポリブタジエンの線膨張係数は、転移温度 T_t から離れた点における線膨張係数に比較して大きく異なる。

【0015】

例えば、トランス結合が99%のトランス-1, 4-ポリブタジエンについて、結晶転移が概略70℃で観察されるが、67.5～72.5℃の間における平均の線膨張係数は $2.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ であるが、97.5～102.5℃における平均の線膨張係数は $1.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ であり、一桁以上異なる。

【0016】

上記のトランス-1, 4-ポリブタジエンは、(A)バナジウム化合物、(B)塩化アルキルアルミニウムからなる触媒を用いる重合によって製造することができる。

【0017】

(A)バナジウム化合物触媒として、バナジウムトリアセチルアセトナート、三塩化バナジウムTHF錯体、オキシ三塩化バナジウム、ナフテン酸バナジウム、バナジウムオキシアルコキシドなどのバナジウム化合物などが挙げられる。中でも、オキシ三塩化バナジウム(VOC1₃)が好ましい。

【0018】

(B) 塩化アルキルアルミニウムとしては、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどが挙げられる。中でも、ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) が好ましい。

【0019】

(A) 成分と (B) 成分の割合は、mol 比にて 1:30.0~10:1 が好ましい。

【0020】

重合法として溶媒を用いて行う溶液重合、触媒を担体に担持して用いる気相重合、ブタジエンモノマーを媒体とするバルク重合など採用できる。溶液重合で使用できる溶媒としては例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、メチレンクロライド、ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ミネラルオイルなどが挙げられる。

α -オレフィンとの共重合である場合、 α -オレフィンは重合初期のみに添加しても、連続的に供給しても良い。

【0021】

各々の重合方法においては、通常、重合時間が1分~12時間、好ましくは5分~2時間、重合温度が-10~60℃、好ましくは0~40℃で行うことができる。

【0022】

このような、体積変化を伴う結晶転移を起こす半結晶性のポリマー材料を、他の適当な可撓性基板の一方の表面に載置固定する。

【0023】

載置固定とは、半結晶性のポリマー材料の膜が基板上に形成され、前記膜が該膜の結晶転移に伴う膨張・収縮に際して基板から剥離を生じない程度に基板に付着していることをいう。

【0024】

このような半結晶性のポリマー材料の膜を基板上に載置固定する方法として、該ポリマーのフィルムを基板と積層して熱プレスする等の方法も用いることができるが、更に好適には該ポリマーの溶液を調製し、前記溶液を基板上に塗布した後、乾燥させる方法が用いられる。

【0025】

特に小型で厚みが薄く変位量の大きな熱応動板を形成するためには前記の溶液を用いた方法が好適に用いられる。

【0026】

トランス-1, 4-ポリブタジエンの溶液は、溶解度パラメータが好ましくは概略14~30 MPa^{1/2}の溶媒を用いて調整することができる。溶解度パラメータは非特許文献4などに記載されている値を用いてもよい。

【0027】

具体的にはヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの溶媒挙げることができる。中でも、テトラヒドロフラン、クロロホルム、トルエンなどが好ましい。

【0028】

用いる溶媒の溶解度パラメータが30 MPa^{1/2}を超えると、トランス-1, 4-ポリブタジエンがほとんど溶解しなくなるので適当でない。

【0029】

上記溶媒に室温にてトランス-1, 4-ポリブタジエンを溶解させようとする、ポリマー濃度が増えると共にポリマー固形分が多く析出した懸濁液がしばしば得られる。

【0030】

特に、概略結晶転移温度以上の温度領域、例えば、60~80℃に加熱することによって、ポリマー濃度が概略0.01重量%から概略30重量%にわたる広い濃度範囲で本願

発明の実施に好適な溶液が得られる。

【0031】

ポリマー濃度が概略0.01重量%より少なくなると、乾燥後の膜が孤立した小片化してしまうので好ましくない。

【0032】

一方、ポリマーの分子量にもよるが、ポリマー濃度が概略30重量%より大きくなると、溶液の流動性が損なわれ溶液の塗布が困難になる。

特に好適にはポリマー濃度が0.1重量%から10重量%の溶液が用いられる。

【0033】

溶液を塗布する方法は、基板の表面に溶液をバーコーターなどにより流延する方法、スピンコートする方法などを用いることができる。

【0034】

更に溶液塗布によりポリマー材料の膜を形成するためには、溶媒が揮発性であることが好適であり、この点からテトラヒドロフラン、クロロホルム、トルエンなどの高揮発性の溶媒が好適に用いられる。

【0035】

結晶転移温度以上の温度領域で調製したトランス-1,4-ポリブタジエンの溶液は、上記の温度より低い温度に冷却しても、直ちにはトランス-1,4-ポリブタジエンの顕著な析出は生じない。このため、基板上に溶液を塗布する工程は、結晶転移温度以上の高温で行ってもよいが、室温など前記温度範囲に比較して低い温度領域で実施してもよい。

【0036】

上記のようにして基板上に形成される半結晶性のポリマー材料の膜は、均一な緻密膜であってもよいが、多孔質であったり、網状の構造であってもよい。

【0037】

塗布条件によっては多孔質の膜が形成される。例えば大気中で揮発性の極性溶媒から形成したトランス-1,4-ポリブタジエンの膜はしばしば多孔質構造を示す。

【0038】

前記の多孔質構造は乾燥中の溶液膜中で、ポリマーが結晶化することによる溶液の不均一化や、大気中の水蒸気が溶媒蒸発の潜熱による膜の冷却のために結露し混入することで生じる溶液の不均一化などによるため生じると考えられる。

【0039】

ポリマーが上記のように多孔質構造や網状構造を取っている場合にも、結晶転移に伴う膜のサイズ変化が生じるため、本願発明に用いることができる。

【0040】

上記のようにして製造された積層体は、トランス-1,4-ポリブタジエンの結晶転移温度 T_t で層Aが体積膨張するため、温度 T_t で急峻な変位動作を起し、熱応動板として利用できる。

【0041】

熱応動板が長さ l 、幅 w の長方形であるとし、体積変化を伴う結晶転移を起こす材料の層Aの厚みを h_1 、基板Bの厚みを h_2 とし、その比を $n = h_2 / h_1$ で表す。層A、層Bの弾性率をそれぞれ E_1 、 E_2 とし、その比を $m = E_2 / E_1$ で表す。結晶転移温度 T_t で層Aの体積が変化する割合を δ とすると、温度 T_t で該熱応動板に生じる変位量 D は、

【0042】

【数1】

$$D = \frac{\kappa l^2}{h}$$

但し

【0043】

【数 2】

$$\kappa = \frac{3\epsilon}{3 + \left(1 + \frac{1}{mn}\right) \frac{1+n^3m}{(1+n)^2}}$$

ここで ϵ は熱応動板の長手方向に生じる線歪であり、層 A が等方的であれば、体積変化の割合 δ から、凡そ

【0044】

【数 3】

$$\epsilon = \frac{1}{3}\delta$$

と求められる。

【0045】

式 1 より、製造した熱応動板に大きな変位動作を生じせしめるために、熱応動板の厚みが薄いことが望ましく、この面からも溶液プロセスなどを用いて薄膜を容易に作製可能なトランス-1, 4-ポリブタジエンなどの半結晶性のポリマー材料が層 A として好適に用いられる。

【0046】

式 1~2 より D は、 $mn^2 = 1$ で最大値となるため、 $E_2 h_2^2 / h_1^2$ の値が層 A の弾性率 E_1 に近いことが好ましい。

【0047】

【数 4】

$$E_2 h_2^2 = E_1 h_1^2$$

【0048】

基板 B として、表面の平滑な基板を用いた場合、場合によっては積層した層 A が容易に剥離しやすくなるため、使用出来る材料が限られてくる。例えば A としてトランス-1, 4-ポリブタジエンを用い、B として A1 板を用いた場合、層 A は結晶転移点で生じる歪のために基板 B から容易に剥離してしまう。

【0049】

剥離を抑制するためにアンカー効果が期待できる表面がラフな基板、多孔質基板などが好適に用いられる。

【0050】

基板 B として多孔質基板を用いると、基板の空孔中へ体積変化を生じる材料 A を侵入させることができるため、見かけ上 h_1 の値を大きくとることができ、更に多孔質構造の故に基板の E_2 が、基板材料 B のバルクの弾性率 E_B より小さくなる。このような多孔質基板は、形状安定性に優れた剛直な基板材料 B を用いながら、先に挙げた大きな変位量を与える条件式 4 を満足することを容易ならしめ、好適に本願発明に用いられる。

【0051】

更に、本願発明による熱応動板を用いて、小型の温度過昇防止素子を製造することができる。

【0052】

基板が絶縁性の材料からなる場合、基板表面に金属などの導電被膜 C を形成し、結晶転移温度 T_c で熱応動板の変位動作により、該導電被膜 C が接点 D と接触あるいは離脱することを用いて、C と D に接続された外部回路に流れる電流を制御することが可能になる。

【0053】

導電被膜Cの形成は、導電ペーストの塗布、金属膜の蒸着、金属めっきなど種々の方法で実施することができる。

【実施例1】

【0054】

体積変化を伴う結晶転移を起こす材料として、トランス1, 4結合の含量99%のトランス-1, 4-ポリブタジエンを用いた。トランス-1, 4-ポリブタジエンは、触媒としてバナジウムオキシトリクロリドVOC1と、助触媒としてジエチルアルミニウムクロライドDEACとを用いて製造した。

上記トランス-1, 4-ポリブタジエンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は 2.11×10^5 、数平均分子量は 2.9×10^4 であった。

【0055】

示差走査型熱量分析計を用い、アルミ製サンプルパンに該試料約5mgを封入し、窒素雰囲気下にて速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 200°C まで昇温し、試料を完全に溶解させた後、 $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ で -30°C まで冷却し試料を再結晶化させ、さらに $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 200°C まで昇温する間に結晶転移ピークと融解ピークを観察した。該サンプルの結晶転移点は 70.8°C で生じ、転移熱量は 118 J/g であった。更に融点は 130.3°C であり、融解熱は 56.7 J/g であった。

前記トランス-1, 4-ポリブタジエンをテトラヒドロフランにポリマー含量5重量%の割合で溶解させた。

前記溶液は室温では白濁していたが、 70°C まで加温することによりほぼ均一な溶液となった。

基板として、ポリオレフィン多孔膜（宇部興産製ユーポア）を長さ5cm、幅1cmに切り出したものを用い、室温に保った該基板の片面に、前記トランス-1, 4-ポリブタジエンの加温溶液を塗布し、大気中で該溶液を乾燥させた。

【0056】

乾燥後の膜はトランス-1, 4-ポリブタジエン溶液の乾燥に伴う収縮により、トランス-1, 4-ポリブタジエン層側に大きく湾曲した形状をしていた。

上記膜を、シートヒーター上で室温から大気中で加熱した。結晶転移温度 T_t 付近まで、上記膜の形状はほとんど変化しなかったが、結晶転移温度 T_t を超える辺りで、膜形状が急激に変化した。膜の片端を固定しておいた場合に、他端が変位する量Dは概略2cm以上であった。この膜を冷却すると、温度が T_t 以下で膜は初期の形状に復帰した。すなわちこの膜は温度 T_t で可逆的に急峻な変位を生じる熱応動板として動作した。

【実施例2】

【0057】

基板として特開2000-306568に記載の方法で製造されたポリイミド多孔膜を用いた以外は実施例1と同様にして熱応動板を作製した。

使用したポリイミド多孔膜基板は、連通孔組織を有するもので、空孔率が約50%、ガーレー値が約200秒、弾性率が約 90 kgf/mm^2 のものであった。

この膜を、シートヒーター上で室温から大気中で加熱した。結晶転移温度 T_t 付近まで、上記膜の形状はほとんど変化しなかったが、結晶転移温度 T_t を超える辺りで、膜形状が急激に変化した。膜の片端を固定しておいた場合に、他端は温度 T_t で概略1cm以上の変位を示し、更にこの膜を冷却すると、温度が T_t 以下で膜は初期の形状に復帰した。すなわちこの膜は温度 T_t で可逆的に急峻な変位を生じる熱応動板として動作した。

【実施例3】

【0058】

実施例2の熱応動板で、ポリイミド多孔膜基板のトランス-1, 4-ポリブタジエン層を形成する側とは逆の側に、銀ペースト（アレムコ製アレムコ・ボンド525）を予め塗布乾燥させることにより導電被膜を形成し、温度過昇防止素子を作製した（図1）。

上記素子は室温では20Ωの抵抗を示した。この素子を、シートヒーター上で室温から大気中で加熱したところ、結晶転移温度 T_t 付近まで、上記素子の抵抗はほとんど変化しなかったが、結晶転移温度 T_t を超える辺りで、膜形状が急激に変化し、接点開放（抵抗 ∞ ）が起こった（図2）。この素子を冷却すると、温度が T_t 以下で抵抗は初期の値に復帰した。すなわちこの素子は温度 T_t で可逆的に急峻な接点開放・短絡を生じる温度過昇防止素子として動作した。

【実施例4】

【0059】

熱応動板の長さを1cm、幅を0.2mmにし、導電被膜をAlの真空蒸着により形成した以外は実施例3と同様にして温度過昇防止素子を作製した。

上記素子は室温では導通を示した。この素子を、シートヒーター上で室温から大気中で加熱したところ、結晶転移温度 T_t 付近まで、上記素子の抵抗はほとんど変化しなかったが、結晶転移温度 T_t を超える辺りで、膜形状が急激に変化し、接点開放が起こった。この素子を冷却すると、温度が T_t 以下で回路短絡を起した。すなわちこの素子は温度 T_t で可逆的に急峻な接点開放・短絡を生じる温度過昇防止素子として動作した。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】実施例2記載の温度過昇防止素子の概略図。トランス-1，4-ポリブタジエンの結晶転移温度以下において5と6が短絡された状態を示す。

【図2】実施例2記載の温度過昇防止素子の概略図。トランス-1，4-ポリブタジエンの結晶転移温度以上において5と6が開放された状態を示す。

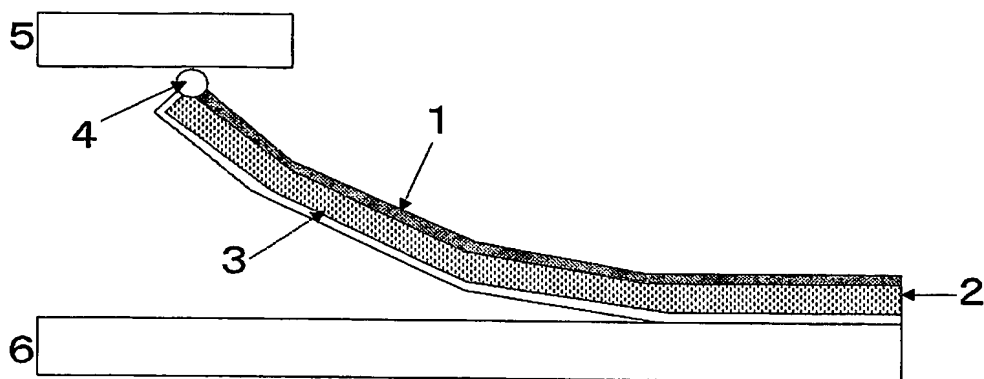
【符号の説明】

【0061】

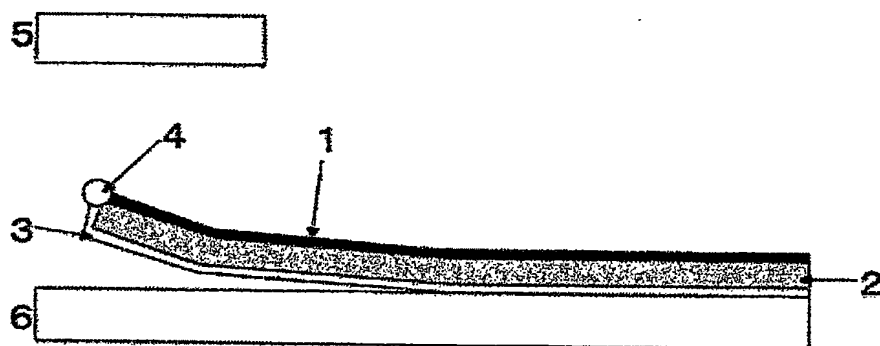
- 1：トランス-1，4-ポリブタジエン層
- 2：ポリイミド多孔膜基板
- 3：導電被膜
- 4：3と電気的に接続された接点
- 5と6：外部回路に接続する端子

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 温度過昇防止素子などに使用する熱応動板をバイメタルやトリメタルから、基板と所定の温度で体積変化を伴う可逆的な結晶転移を起こす材料からなる積層体に変更し、小型の温度過昇防止素子などに用いられる小型で量産可能な熱応動板を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 体積変化を伴う可逆的な固相転移を有する材料が他の材料からなる可撓性基板の一方の表面に載置固定されてなる熱応動板、体積変化を伴う可逆的な固相転移を起こす材料が、トランス-1, 4結合を90%以上有するトランス-1, 4-ポリブタジエンであることを特徴とする上記の熱応動板、トランス-1, 4-ポリブタジエンの均一溶液を基板の一方の表面に塗布製膜することによって製造される上記の熱応動板、並びに、トランス-1, 4-ポリブタジエンと接触する基板表面が多孔質構造を有することを特徴とする上記の熱応動板。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 9 6 5 2 7
受付番号	5 0 3 0 1 9 5 2 1 4 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 1 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 5 年 1 1 月 2 7 日
-------	----------------------

特願 2 0 0 3 - 3 9 6 5 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由] 住所変更

住 所 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名 宇部興産株式会社